

8989

Bibl. Jag.

III

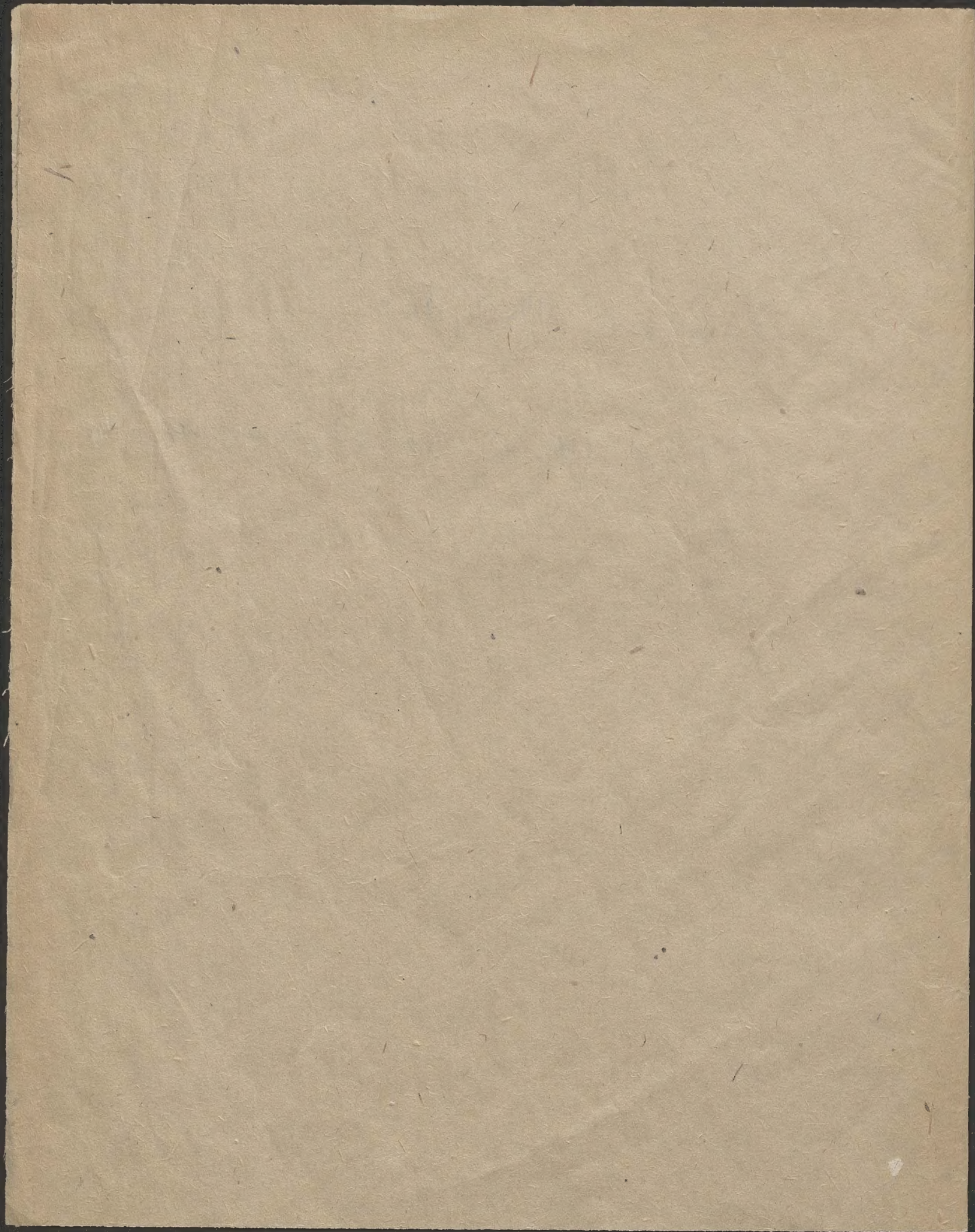




Statenson Włodysław

O prawie zgodności termodynamicznej - rbp.







## O prawie zgodności termodynamicznej.

Pier.

Maksyma Natanson<sup>1)</sup>

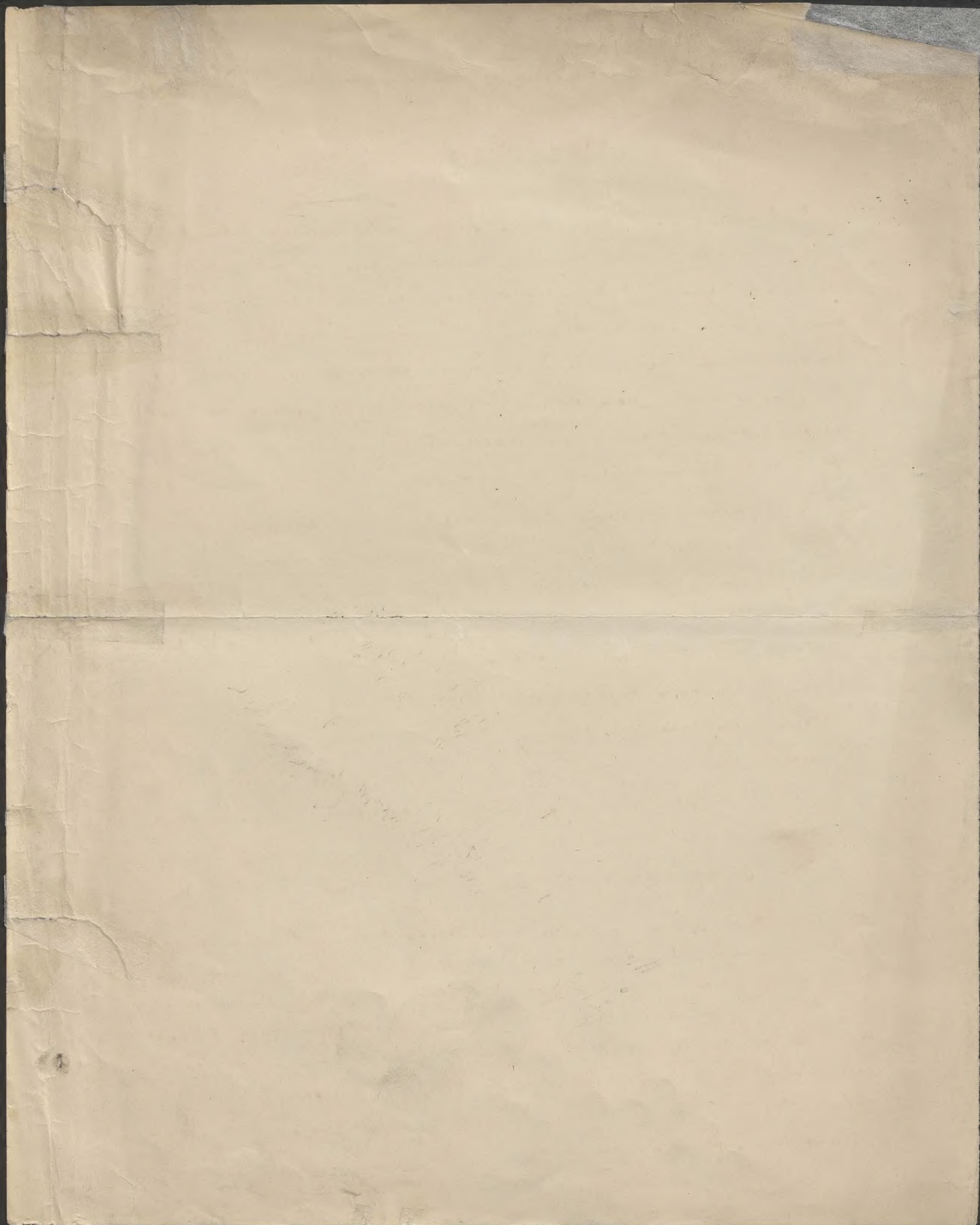
§ 1. W termodynamicznej teorii stanów materji należy odróżniać twierdzenia ogólne, niezależne od szczególnej postaci równania charakterystycznego, - od twierdzeń, które z kształtem tego równania są związane. W teorii van der Waalsa<sup>2)</sup> np. mniej doniosłym wydaje się być samo równanie, utworzone przez tego uczonego, i szczególne pynące z tego wzory, - niż poznanie prawdy, iż istnieje ogólne, dla stanów gazowy rozciągających się równanie charakterystyczne, które zawiera w sobie prawa ilustrowane dla szczególnych przypadków, jakie w cieple uwazanem mogą nastąpić. Równanie charakterystyczne<sup>cała</sup> wyraża więc pewien ogół jego intencji, i mianowicie, jak z danego równania własności te można wyczytać.

Wznowienie tej prawdy pozwoli ocenić doniosłość twierdzenia, które van der Waals wyłożył w roku 1880.<sup>3)</sup> Nazwijmy stowami: ciśnienia jakiegokolwiek do ciśnienia krytycznego ciała uwazanego; objętości jakiegokolwiek do objętości krytycznej (dla jednostki masy); temperaturę jakiegokolwiek do temperatury temperatury krytycznej - ciśnieniem, objętością, temperaturą własności lub specyficzności. Twierdzenie van der Waalsa określa, że wszystkie ciała przyrody mają równania charakterystyczne, wyrażone w zmiennych specyficznych, jedynkach. Własności te są równaniami charakterystycznymi nazwijmy podobieństwem lub zgodnością termodynamiczną, a samo prawo (które łączymy ze słowem zgodności) - prawem zgodności termodynamicznej.

Z poprzednio przytoczonego twierdzenia o znaczeniu równania charakterystycznego wynika, iż prawo zgodności powinno się <sup>nie</sup> rozciągać do wszystkich termodynamicznych własności, niektóre z nich dla równań charakterystycznych jest ważne.

- 1) Po odczytaniu, wygłoszonym przez autora, na Walnem Zebraniu tegoż samego Oddziału Krakowskiego Tow. przyrodników polskiich im. Kopernika, Redakcja Komitetu wyraziła zgodzenie pomieszczenia w tym czasopiśmie ogólnego rezultatu na ogół rozumowań i rachunków, ogłoszonych przez autora w przedmowie prawa zgodności termodynamicznej. Podano tu zatem główne wyniki, wyłożone i opisane już poprzednio: w Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, tom CIX, 1889; we Wstępie do fizyki teoretycznej, Warszawa, 1890, §§ 104-107; w Rozprawy i katedry Uniwersytetu, Wyd. Mat. Warsz., tom XXIII, 1891; w Zeitschrift für physik. Chemie, tom IX, 1892.
- 2) Continuität etc. Leida, 1873; Thom. v. Roth, 1881; angielski Thom. v. Roth, 1890.
- 3) Onderzoekingen etc. Amsterdam, 1880.







Zapytujemy teraz: jakie możemy podać dowody prawdziwości tak ogólnego i tak ważnego twierdzenia? Van der Waals popierał na ~~tem~~ okazaniu, że prawo zgodności termodynamicznej wynika z owego szczególnego równania charakterystycznego, którem podługował się we wszystkich swoich badaniach, które też nosi jego imię. <sup>1)</sup> Leur, jakkolwiek, z punktu widzenia historii nauki, z coraz pomniejszą miarą o nutach, jakie równanie to oddało, — przecież nie możemy się tutaj powstrzymać od tego, że nie jest ono niczem innem, jak przybliżonym wzorem. Nie wynika ono również ze zwykłego pojęcia o budowie materii na mocy rozumowania ściśle dynamicznego. <sup>2)</sup> A zatem niepodobna byłoby uważać prawa zgodności termodynamicznej za przesadzone, gdyż nie ma to ono innej podstawy, prócz tej tylko, iż wynika z równania van der Waalsa.

W roku 1889-ym uścisłowaliśmy sprawdzić bezpośrednio pierwotne twierdzenie van der Waalsa, nie wchodząc zupełnie w rozważanie istotnej postaci równania charakterystycznego. Porównaniem danych wysła, etylen, berundit ~~sarkawaj~~, ~~nitlenek~~ azotu. Dzięki badaniom Caillleta i Mathersona znamy dla tych gazów objętości krytyczne; dzięki Anderssonowi, van der Waalsowi, Olse, Bertholmu, Janssensowi — znamy pozostałe elementy krytyczne; dzięki Rothowi i Janssensowi — znamy ich szerokość. Zbudujemy linie izotermiczne, odpowiadające, dla wybranych określonych gazów, jednemu temperaturom specyficznym; a następnie, bieżąc bezpośrednio na zasadzie postaci tej, bieżąc też za pomocą interpolacji graficznej na linach izometrycznych lub izopiestycznych, rozciągając się z obu stron temperatury krytycznej, której elementu się szukamy. Według prawa zgodności, zależność pomiędzy  $p$  a  $v$  powinna być, na tych cięciach izotermach, jednoczoła. Tak też jest istotnie (por. Comptes Rendus, 1889, oraz „Notiz. do Fis. teor.”, str. 302-304).

1) Równanie van der Waalsa ma postać

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\tau,$$

gdzie  $p$ ,  $v$ ,  $\tau$  — oznaczają ciśnienie, objętość jednostki masy i temperaturę bezwzględną, zaś  $a$ ,  $b$ ,  $R$  — stałe. Wskazyj  $p_c$ ,  $v_c$ ,  $\tau_c$  dotyczą stanu krytycznego. Mamy

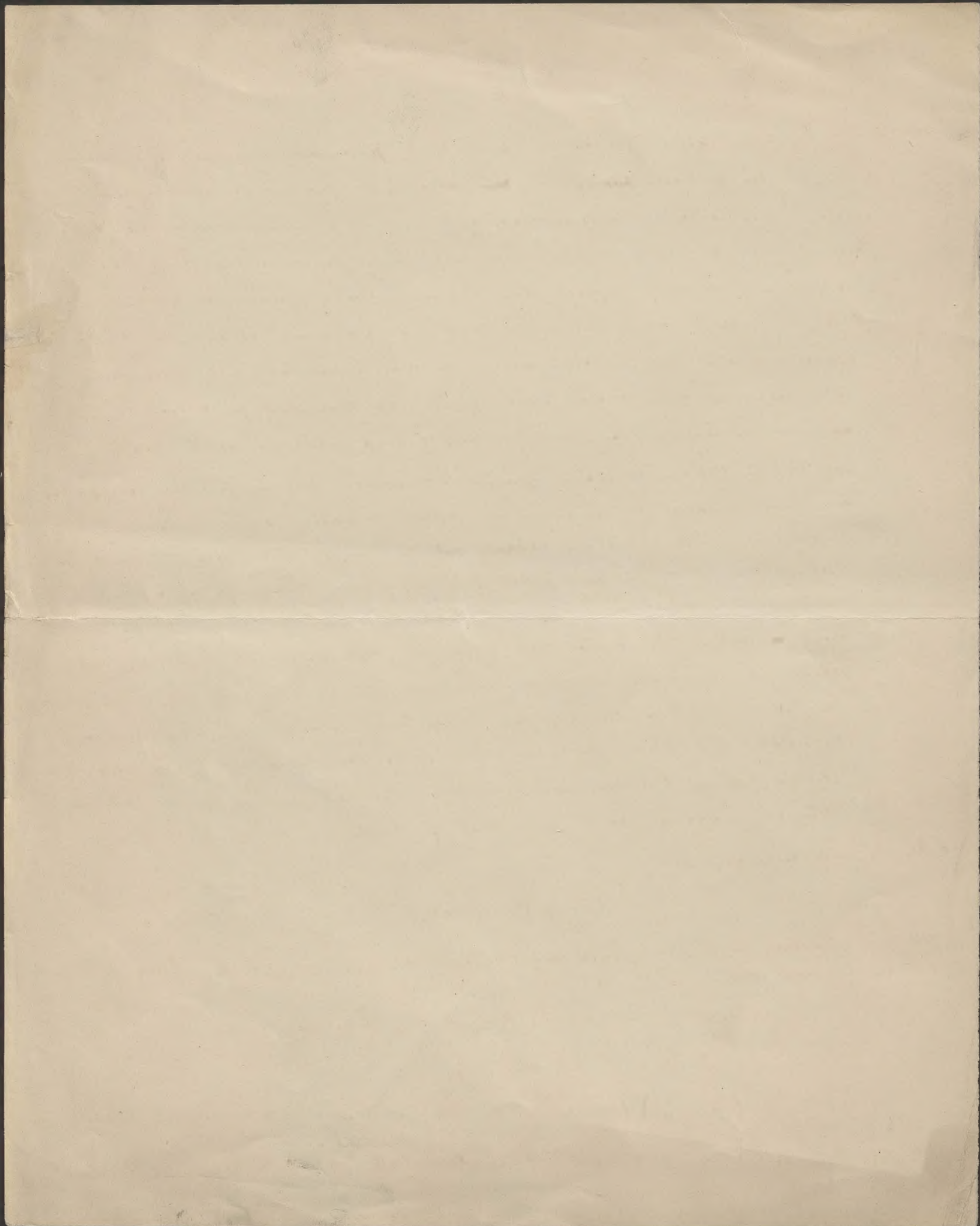
$$a = 3p_c v_c^2; \quad b = \frac{1}{3}v_c; \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c v_c}{\tau_c}; \quad \text{zatem, jeśli zastąpimy:}$$

$$\pi = \frac{p}{p_c}; \quad \omega = \frac{v}{v_c}; \quad \tau = \frac{\tau}{\tau_c} \quad \text{otrzymamy:}$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau, \quad \text{gdzie nie pozostało nic, co byłoby zależnym od wiadomości ciała,}$$

2) Por. Fair, Trans. Roy. Soc. Ed., 36, II. 257 1851. Również Kroner, 1888; Wied. Annalen, XXXIII, 1888; Philosophical Magazine, March, 1892.







Na zasadzie niektórych nowych badań nad właściwościami gazów (przedmowy Amagata i Witkowskiego) można by ~~znowy~~ powtórzyć podobny rachunek dla innych ciał, lub przesunąć granice samowolnego rachunku. Lecz i dzisiaj jeszcze znamy ~~zbyt mało~~ <sup>zbyt mało</sup> o właściwości i elementy krytyczne <sup>(i dwojacznie)</sup> dla wielu nieznaną tylko liczbę ciał; natoż zaś znamy wartości elementów krytycznych, zwłaszcza ich objętości krytycznych, zaledwie w przybliżeniu. Bezpośrednie sprawdzenie prawa zgodności temperatury namierzonej, w tej postaci, jaka podał van der Waals, natrafia zatem <sup>(dla wielu ciał)</sup> na wielkie trudności. Lecz można temu prawu nadać kształt inny, ogólniejszy, pod którym może być łatwiej porównane z wynikami doświadczalnymi; w tym celu należy najpierw rozważyć i sprawdzić <sup>teoretycznie</sup> ~~specjalne~~ <sup>specjalne</sup> ~~maxima~~, które wynikają z prawa ogólnego, następnie zaś wprowadzić twierdzenia te do samego prawa.

§ 2. Wiadomo np., dzięki odkryciu Maxwella (dokonanemu również przez Clausiusa i Plancka), że z równania charakterystycznego wynika, na mocy pewnego ogólnego warunku, niezależnego od natury ciała, zależność pomiędzy ciśnieniem  $p$ , poruszającym w równowadze ze sobą ciałem, a temperaturą. Na mocy zatem prawa zgodności termodynamicznej, zależność ta, wyrażona w zmiennych specyficznych, powinna stać się jednakoż dla wszystkich ciał. W smyśle „Underoockingen” van der Waals pisał nawet o „etor, chlorok etyle, benwodnik twardy i benwodnik wstępny” czynią zadość temu twierdzeniu. W „Wstęp do Fyzyki teoretycznej” przytoczono kilka takich przykładów; lecz należy ob-

a) Przekształcić praw  $P$  ciśnienia nasycenia, przez  $w$  i  $W$  objętości graniczne nasycenia dla cieczo i par, według

$$P = \frac{Rt}{w-b} - \frac{a}{w^2} \quad \text{oraz} \quad P = \frac{Rt}{W-b} - \frac{a}{W^2};$$

oraz według prawa Maxwella-Clausiusa-Plancka:

$$P(W-w) = \int_w^W p dv = Rt \log \left( \frac{W-b}{w-b} \right) + a \left( \frac{1}{W} - \frac{1}{w} \right).$$

Wprowadzimy zmiennne specyficzne

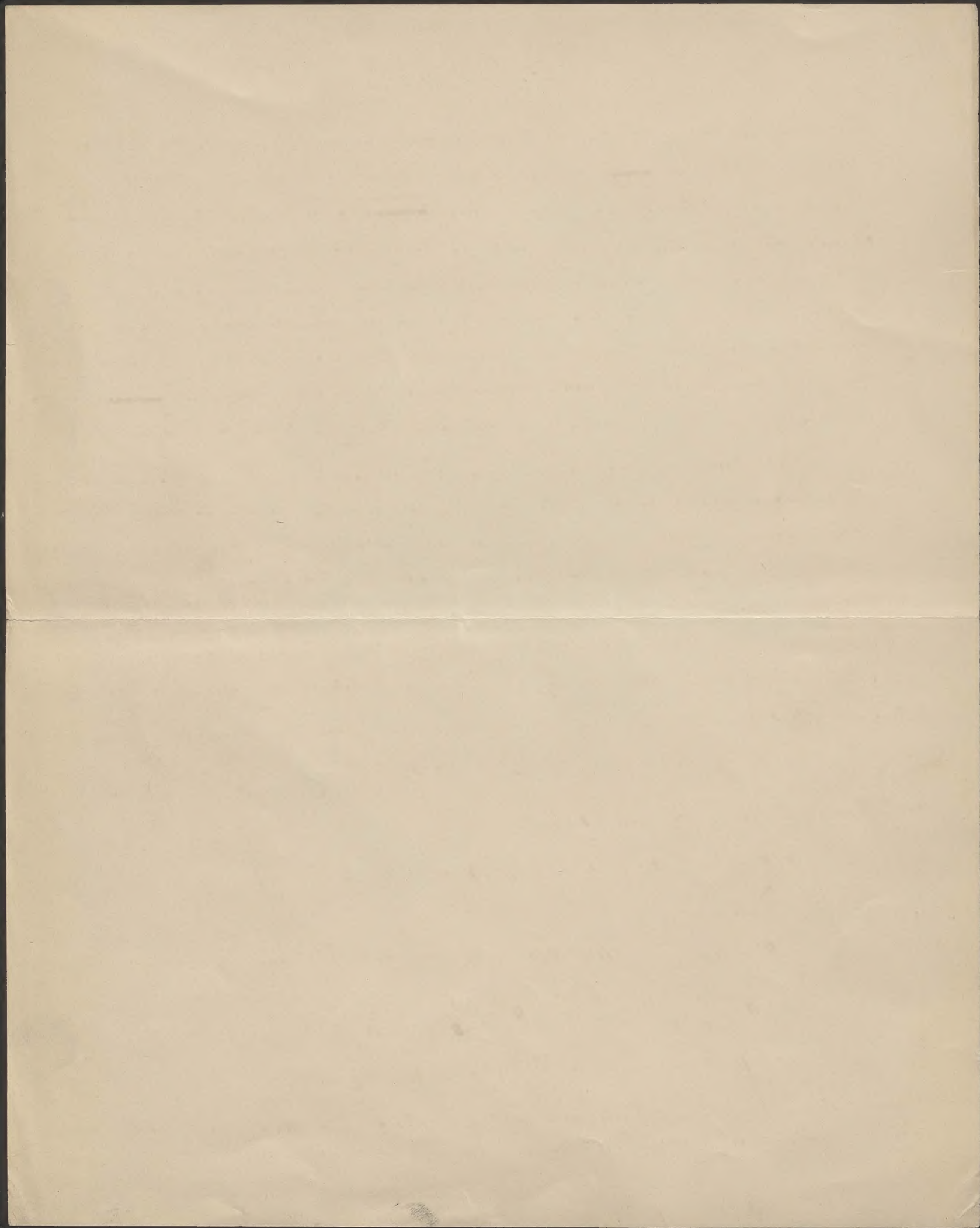
$$\Pi = P/p_c; \quad \Omega = W/v_c; \quad \omega = w/v_c; \quad \text{otrzymujemy}$$

$$\Pi = \frac{\delta \tau}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2}; \quad \Pi = \frac{\delta \tau}{3\Omega - 1} - \frac{3}{\Omega^2};$$

$$\Pi(\Omega - \omega) = \frac{8}{3} \tau \log \left( \frac{3\Omega - 1}{3\omega - 1} \right) + 3 \left( \frac{1}{\Omega} - \frac{1}{\omega} \right)$$

Wyznaczając  $\Omega$  i  $\omega$  otrzymalibyśmy związek pomiędzy  $\Pi$  a  $\tau$  jednokowy dla wszelkich ciał. Według tam, notacji Ramsaya i Younga byłoby to krywa otomiczyczna w zmiennych specyficznych.







pragnąc, aby tak ważne twierdzenie zostało podane możliwie wyczerpująco, sprawdzenia; aby pochy-  
kany w połowie (specyficzny ciężar nasycony) został wyznaczony dokładnie, jeśli krawie ta rzeczy-  
wiście istnieje. Można by wówczas wybrać na tej zasadzie najprawdopodobniejsze wartości temperatur  
i ciężarów krytycznych dla ciał, które pod tym względem niedostatecznie ~~były~~ są zbadane.

Drugi przykład podobny mamy na krzywych ortobaricznych, według termologii Ramsaya  
i Younga, czyli na krzywych, wyrażających związek pomiędzy objętościami granicznymi nasyconego cieczy  
i pary a temperaturą. Według prawa Maxwella i prawa zgodności termodynamicznej krzywe te po-  
winny podobnie w rzeczywistych specyficznych stawać się jednkowymi dla wszystkich ciał. Ponieważ, jak  
zobaczamy w dalszym ciągu, możemy drugiej stosować prawo zgodności do szeregu roztworów w  
tej jedynie szczególniej postaci, przeto w pracy, w której prawo zgodności stało się wymagane  
i do tej medyny (Rozprawy Ak. Um., Wydz. Mat. Fiz., XXIII, 1891) przytoczyłem szeregową listę krzy-  
wych ortobaricznych; tak np. dla bezwodnika węgelnego i tlenku azotu na zasadzie pomiarów Cartletta  
i Mathiasa, dla etanu etylowego na zasadzie pomiarów bądź Ramsaya i Younga, bądź też Battelliego,  
dla alkoholu etylowego i alkoholu metylowego na zasadzie pomiarów Ramsaya i Younga. Krzywe specy-  
ficzne zależą od siebie, tylko w przybliżeniu; <sup>(przekładem or.)</sup> lecz za pomocą osobnego rachunku, iż jedynie  
wreszcie dany, dotychczas, objętości krytycznych, jest przyczyną różnic pomiędzy pojedynczymi krzywymi.  
Albowiem mając dane stonnie pomiędzy objętościami granicznymi (lub gęstościami granicznymi) zamiast  
ciał są jednkowe, jak by powinno, dla wszelkich wartości temperatur specyficznych, jednkowych.

Terczego przykładu dostarcza twierdzenie, znalezione przez Wroblewskiego <sup>2)</sup>. Według Wroblewskiego,  
pomiędzy temperaturą każdej izotermii a ciśnieniem, odpowiadającym na tej izotermii, naj-  
mniejszemu iloczynowi ciśnienia przez objętość, zachodzi zależność, która w rzeczywistych specyficznych  
stała się jednkową dla wszelkich ciał. Odnajdując całość <sup>(co)</sup> szeregową rozstroni tego twierdzenia, do  
powstania rozprawy Wroblewskiego, zauważamy, iż twierdzenie Wroblewskiego można wprowadzić bez

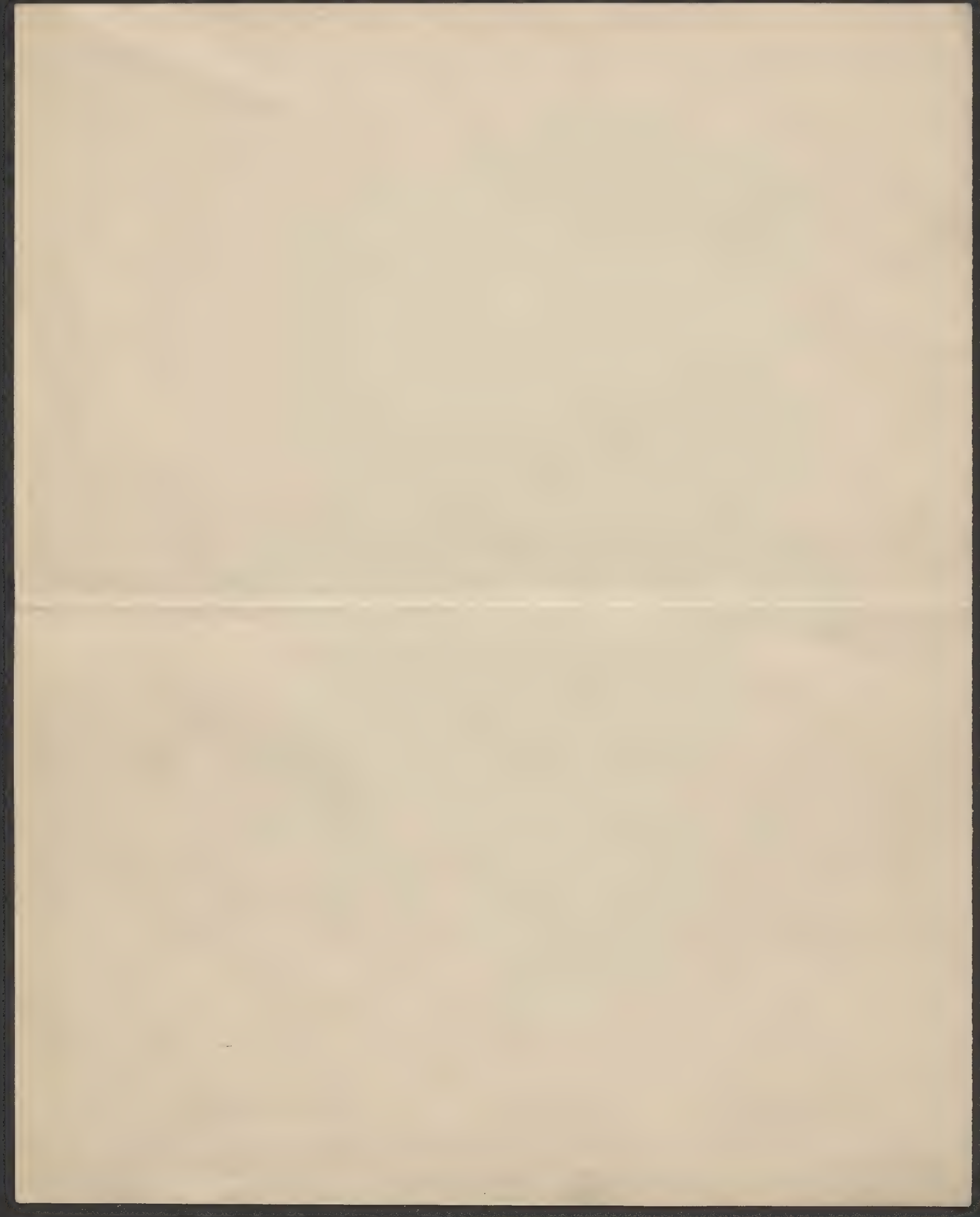
1) Według równania van der Waalsa wyrazem analitycznym krzywej ortobaricznej byłby układ równań

$$\frac{1}{3} \log \left( \frac{3\Omega - 1}{3\omega - 1} \right) = (\Omega - \omega) \frac{\omega(3\Omega - 1) + \Omega(3\omega - 1)}{(\Omega + \omega)(3\Omega - 1)(3\omega - 1)} ;$$

$$8\pi = \frac{1}{\omega^2 \Omega^2} (\Omega + \omega)(3\Omega - 1)(3\omega - 1)$$

2) Sitzungsberichte d. Wien. Akademie, tom 97, II a, 1891. (1888)

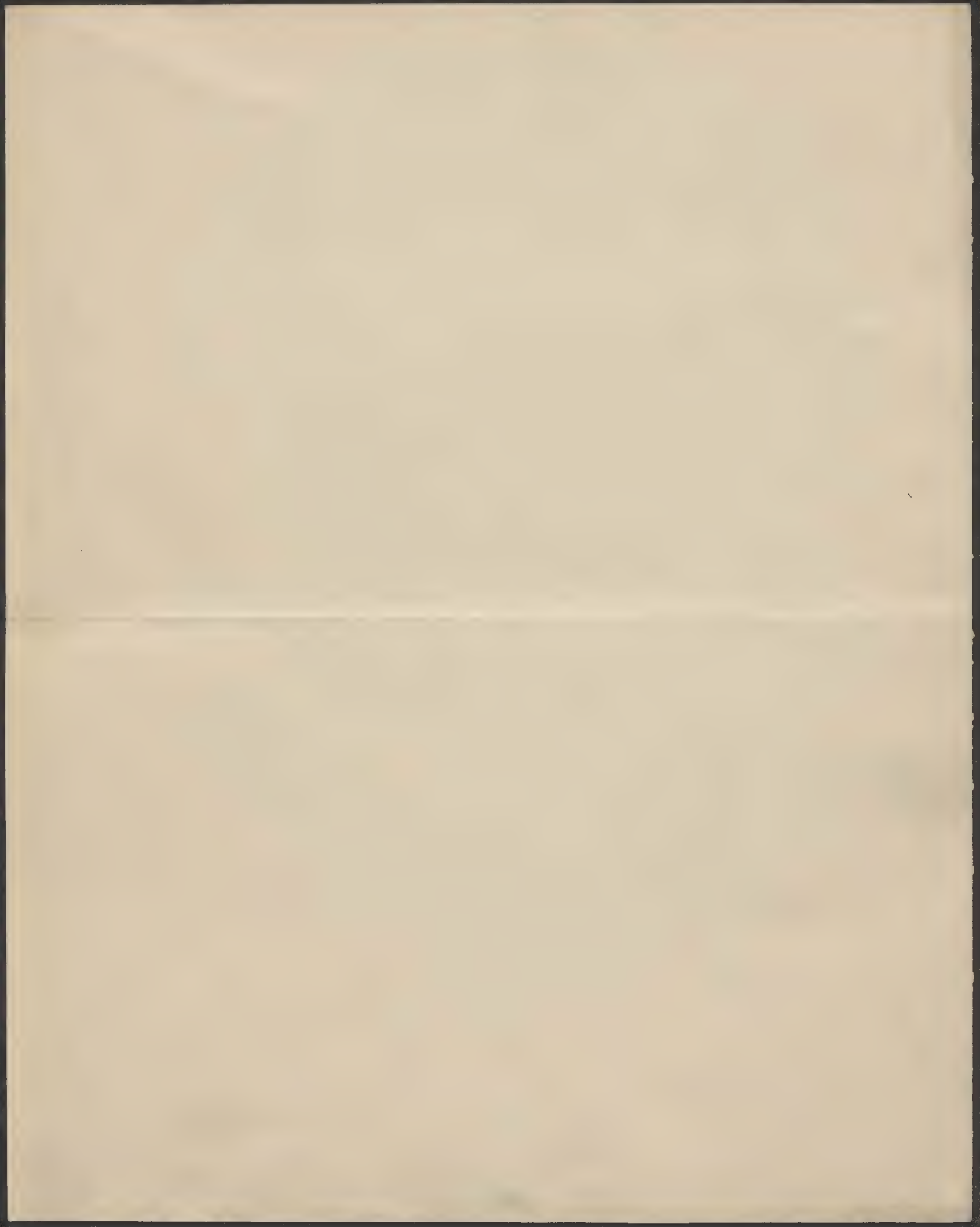














Też możemy być jeszcze dalej: możemy opnieć się, przy pomocy elementu charakterystycznego, na ogólnym naszym pojęciu o zgodności różnych charakterystycznych, podobnie jak opieramy się, przed chwilą na szczegółowych twierdzeniach van der Waals'a oraz Hrona skiego. Wypuszczywszy, że dla każdego ciała mamy dwa elementy krytyczne, ~~które~~ m. p. tem, ciałem, ciśnieniem krytycznym. Obrazu tem, ciałem i ciśnieniem dostanie, było proporcjonalne odnośnio do temperatury i ciśnień krytycznych, oraz objętości, związane z temperaturami i ciśnieniami, jakie otrzymamy, — za nowe elementy charakterystyczne. Również i bez potrzeby przysady, szukać można w Comptes Rendus <sup>1887</sup> i w pomyślanej książce. Jest też rzecz inna, że równie: matematyczny szereg układów charakterystycznych elementów; a układowi krytycznemu nie możemy, w tym, jakżebyśmy, wyjątkowego, uprzywilejowanego stanowiska. Jest on jedynie tym wyrazem, przez który wnosimy do całej szereg.

[illegible]

Wredny będzie

22

$7x, 1, 2, \dots, a, b, c, \dots, d$

prawem pewnego zjawiska;  $x_1, x_2, \dots$  oznacza, że pewne zjawisko, - a  $a, b, c, \dots$  pewne stany, własności uwzględnione ciała. Wyrażenie zmiennych właściwych  $x_1, y_1, z_1, \dots$  i zmiennych czasu, pod którym wchodzi one, funkcji  $t$  oznaczać będzie przedmiot badań nauki.







Względnie nasuwa się dalsze pytanie: w jaki sposób związane są stany  $a, b, c, \dots$  i inne, z innymi,  $a', b', c', a'', \dots$ , które przypisujemy tem samemu ciału przy badaniu innych szeregów zjawisk? Pytanie to zawiera w sobie, pomijamy innemu, zagadnienie f.z.w. statystyczne. Być może, iż w obrębie statystyki, jako wskazał nam Van der Waals, wprowadzi całą tę gałąź, na nunc, w nauki, wne doń swoje trzy okienki.

§ 4. ~~W~~ Od chwili, gdy van't Hoff wykrył głęboką analogię pomiędzy własnościami materii w stanie gazowym a własnościami jej w stanie roztworu, można było oczekiwać, że wspomniana w poprzedzającym ustępie zasada van der Waalsa i wynikające z niej twierdzenia rozciągnięte zostaną do dziedziny roztworów.

Krok ten stał się ~~obronie~~ łatwym do uczynienia i koniecznym, gdy Orme Masson <sup>1891, w roku</sup> w nader interesującym odczycie, wygłoszonym w Styczniu ~~1891~~ przed Stowarzyszeniem Australazyjskiem, wskazał w zachowaniu się pewnych roztworów stosunki, ~~z~~ analogiczne do ~~znanych~~ znanych własności stanu nasycenia w równowadze pomiędzy parą a cieczą, jakie po raz pierwszy przez Andrews'a zostały poznane a dokładniej zbadane przez James Thomsona, van der Waalsa, Maxwella i Clausiusa. Odwołując się do spostrzeżeń Alexejewa <sup>3</sup>, Orme Masson wykazał, że dwa roztwory wzajemne, jakie powstają pomiędzy dwiema cieczami, częściowo rozpuszczalnymi w sobie, znajdują się w równowadze termodynamicznej, zupełnie podobnie, jak ciecz i para w stanie nasycenia; udowodnił, że równowaga dwóch takich wzajemnych roztworów, podobnie jak równowaga pomiędzy cieczą a parą, istnieje do pewnej tylko granicy temperatury, którą przeto nazwał krytyczną; pokazał, jak należy obliczać przebieg linii ortobarycznej dla układu dwóch roztworów wzajemnych, a zbulowawszy taką linię dla układu aniliny i wody, przekonał się o zupełnem jej podobieństwie zewnętrznem do linii ortobarycznej dla alkoholu, w stanie cieczy i pary, zbudowanej według spostrzeżeń Ramsaya i Younga.

1) Przypadek powyższy, w którym

~~Philosophical Transactions of the Royal Society, part I, 1886, p. 135-136. oraz w innych rozprawach, objawiających ten sam charakter i dysocjacje. Kawałek cięcia, w którym wyprzedzilibyśmy, według tej terminologii. Hefajda orzeka, że jest to niepodobne.~~

2) Nature, February 12. 1891. (Vol. XLIII, p. 345). Zeitschrift für physikalische Chemie, Band VII, p. 500, 1891.

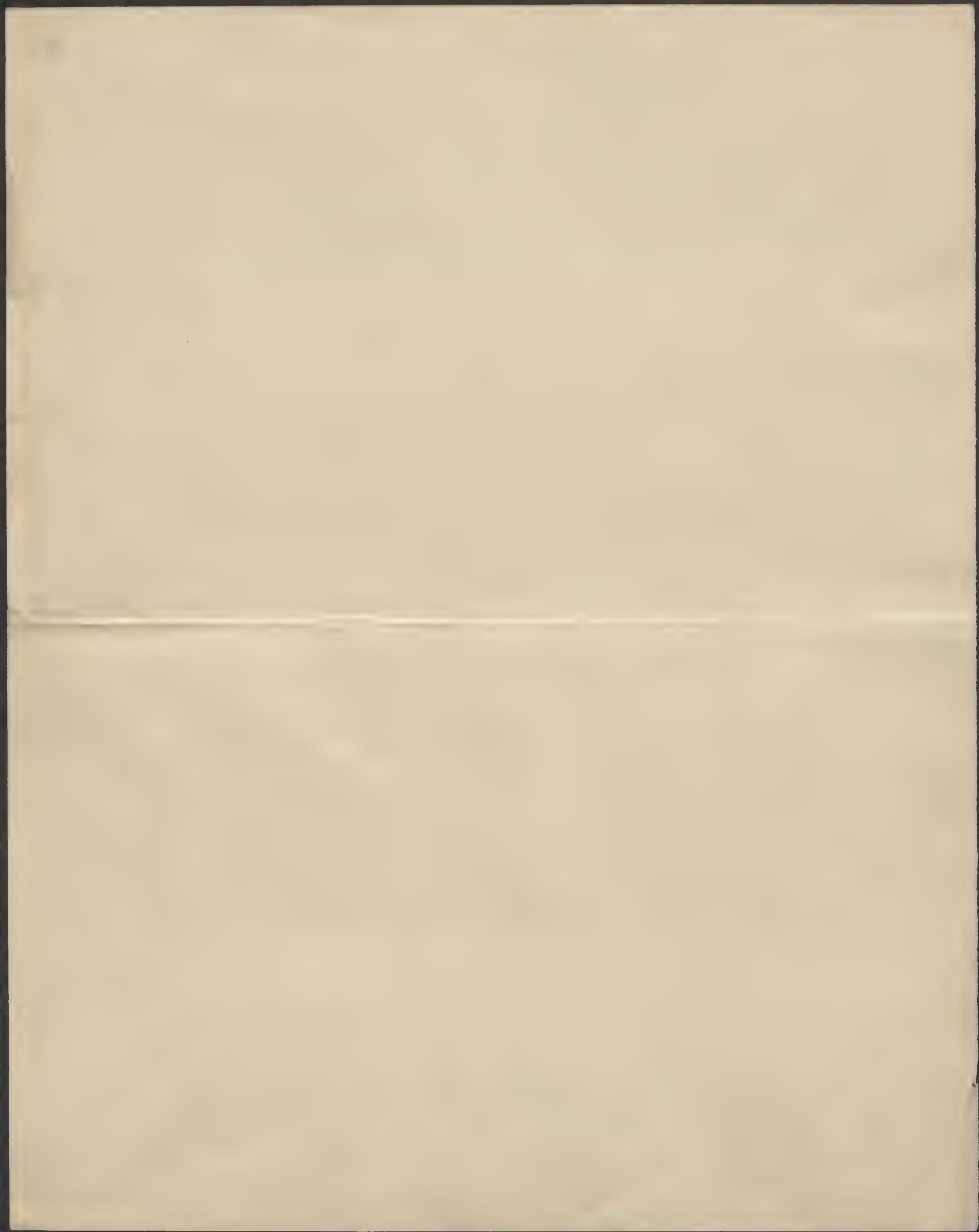
3) Wiedemann's Annalen, Band XXVIII, p. 305, 1886.

(1) Można powiedzieć mianowicie, iż stany  $a, b, c, \dots$  w równowadze podobnych jak (20), obracają zazwyczaj o  $\dots$ .  
Lea jest rzecz mierzona, że każdy ~~wg~~ układ statyczny  $a, b, c, \dots$  można zastąpić przez nieskończenie wiele innych układów statycznych, odmiennie ułożonych. Za przykładem Van der Waalsa należy obrócić za statystyką charakterystyczną  $a, b, c, \dots$  takie, ażeby równanie ~~jest podobne~~

$$F\left(\frac{x}{x_0}, \frac{y}{y_0}, \frac{z}{z_0}, \dots\right) = 0$$

zamiast by być dla nich stałym.







Wykrytą przez Orme Massona analogię można uwydatnić obrazowo, i, jak sędzę, dokładnie, wyrażając się w sposób następujący. Uważajmy każde ciało jednorodne za układ, złożony z materji i z próżni. Powiadamy, że gazy lub pary zachowują się, jak mniej lub więcej rozcieńczone roztwory materji w próżni; ciecze — jak roztwory próżni w materji. Równowaga pomiędzy cieczą a parą jest wówczas również równowagą pomiędzy dwoma wzajemnymi roztworami: pomiędzy roztworem materji w próżni, a roztworem próżni w materji. Zamiast alkoholu i próżni, jak n. p. w doświadczeniach Ramsaya i Younga, mamy w doświadczeniach Alexejewa anilinę i wodę. Zamiast analogii Orme Massona, mamy tożsamość.

1) Przez trzech etapów następujących wyrazić można krótko w sposób poniżej podany. Zbudowawszy linie ortobaryczne dla wszystkich par cieczy, dla których mogłem odnaleźć spostrzeżenia, potrzebne do rachunku, i odniósłszy każdą linię do jej elementów krytycznych, przekonałem się, że linie ortobaryczne specyficzne (t. j. wyrażone we współrzędnych specyficznych), stanowią prawdopodobnie jedną linię wspólną dla wszystkich uważanych roztworów. Zbudowawszy następnie linie ortobaryczne dla zwykłych stanów równowagi pomiędzy cieczą a parą nasyconą, czyli, jak mówimy krócej, linie ortobaryczne dla materji jednorodnej i wyprowadziwszy z nich podobnie wspólną linię specyficzną, porównałem linię specyficzną materji w roztworze z linią specyficzną materji jednorodnej i przekonałem się, że obie te linie są pomiędzy sobą identyczne, o ile przynajmniej wnosć można z nielicznych i niedostatecznie pewnych spostrzeżeń, na których musimy opierać rachunek. 2)

Rozumowanie 8. Rachunki te z jednej strony rozszerzają obszar zagadnień, do których stosuje się <sup>prawie</sup> teoria van der Waalsa o ~~odpowiadających sobie stanach materji~~; z drugiej zaś potwierdzają domniemanie, według którego ciało w stanie roztworu okazuje pod pewnemi względami własności, dokładnie analogiczne — stosownie do koncentracji — do własności bądź gazów, bądź par nasyconych i cieczy. Wiadomo, że zjawiska rozpuszczalności niektórych cieczy (np. dietylaminy i wody) zdradzają pewne właściwości odrębne, odbiegające od praw, któremi zajmowaliśmy się w pracy niniejszej; dlatego uogólnianie <sup>tych</sup> wnioskowań byłoby jeszcze przedwczesnem. Gdy jednak posiadamy, dzięki van't Hoffowi i jego następcom, tyle obiecujące początki nowej teorii roztworów, należy oczekiwać szybkiego jej rozwoju w niedalekiej przyszłości.

1) Gazy te są następujące: fenol i woda, alkohol iobutylog i woda, olejek gorczycowy i warka, anilina i woda, etyl i woda.

2) Powinno być dla linii, dotyczących roztworów, obrotów krytycznych razem są ustalono, wykonano i tu ponownie podobny rachunek, uwzględniający wpływ objętości krytycznych, jak w przypadku linii ortobarycznych pary jednorodnych.







§ 6. Prawo zgodności termodynamicznej, ustanawiające związek między zmianami entalpii, entropii, energii wewnętrznej i pracy. Prawo to jest podstawą do wyznaczenia zmian entalpii i entropii w procesach termodynamicznych. Wskazuje ono, że w procesie termodynamicznym zmiana entalpii jest równa sumie zmiany energii wewnętrznej i pracy.

1. Met.

2. G. Duv. k.

3. Sp. m. x. lit. f. p.

4. Wied. l. l. l.



